УДК 537.29

ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ СОЛЬВАТНОЙ ОБОЛОЧКИ КАТИОННЫХ АКВАКОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

В.И. Бойко, М.А. Казарян*, И.В. Шаманин, И.В. Ломов

Томский политехнический университет
*Физический институт им. П.Н. Лебедева, г. Москва
E-mail: shamanin@k21.phtd.tpu.ru

Аналитически решена задача определения размеров надмолекулярного образования (кластера), состоящего из координированных вокруг центрального иона молекул воды. Полученные значения размеров катионных аквакомплексов указывают на возможность возбуждения их дрейфа при наложении на водные растворы солей асимметричного электрического поля с частотой в интервале от сотен Гц до ед. кГц. Параметры дрейфа при этом определяются инерционными свойствами аквакомплексов, что позволяет организовать их разделение.

Введение

При растворении солей происходит комплексообразование, в результате чего образуются сольватированные комплексы – в водных растворах гидратированные аквакомплексы [1]. Образование катионных аквакомплексов объясняется донорно-акцепторным взаимодействием катиона с молекулами воды, а анионных – за счет водородной связи. Эти взаимодействия являются основой процесса первичной гидратации. Аквакомплексы, в свою очередь, также гидратированы. То есть вокруг каждого из них координированы молекулы воды за счет водородных связей. Ориентация и позиционирование молекул воды на этом этапе являются основой процесса вторичной гидратации. Сольватная оболочка образована определенным количеством молекул воды, которое равно числу гидратации [2]. Каждая молекула воды представляет собой элемент сольватной оболочки, состояние которого определяется положением относительно катиона. Далее будем называть молекулу воды, входящую в состав оболочки, сольватной группой. Многие физические свойства растворов определяются размерами аквакомплексов, которые, в свою очередь, связаны с параметрами катионов.

В экспериментах по воздействию электрического поля высокой частоты на водные растворы солей редкоземельных и щелочных металлов был обнаружен устойчивый эффект, который состоял в следующем. Невозбужденный аквакомплекс, сольватная оболочка которого не деформирована, нейтрален. Оболочка выполняет функцию экрана, который препятствует действию постоянной составляющей высокочастотного электрического поля. Имеется в виду составляющая, входящая в каноническую форму разложения в ряд Фурье периодического сигнала любой формы [3]. Деформация сольватной оболочки и, следовательно, образование у аквакомплекса поляризационного заряда создают условия для действия постоянной составляющей поля и возбуждения ориентированного дрейфа аквакомплекса [4, 5].

Целью настоящей работы является определение размеров сольватной оболочки катионных аквакомплексов на базе основных положений электродинамики сплошных сред и, следовательно, их свойств, которые проявляются при действии электрических полей высокой частоты.

Согласно основным положениям квантовой механики, для линейной системы жёстко связанных частиц частота ν_p, соответствующая основному ротационному состоянию, определяется соотношением [6]:

$$\nu_P = \frac{h}{4\pi^2 I}, \quad (1)$$

где $I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot r_0^2$ – момент инерции этой системы; m_1 и m_2 – массы частиц; r_0 – расстояние между ними; h – постоянная Планка. Из соотношения видно, что определяющее влияние на значение ν_p оказывает значение расстояния между частицами, образующими колебательную систему.

В самом первом приближении для определения порядка величины ν_p в качестве расчетного аналога для сольватированного катиона будем использовать двухчастичную систему с аналогичными свойствами. Одна из частиц системы – катион, вторая – сольватная оболочка, образованная сольватными группами. Даже при таком грубом рассмотрении возникают три сложных вопроса относительно структуры аквакомплекса.

Первый – чему равен радиус сферы, образованной молекулами воды, которые структурируются в электрическом поле катиона?

Если положить, что он равен радиусу сольватной оболочки, то возникает следующий вопрос – какой сольватной оболочки: за счет первичной или за счет вторичной гидратации?

Второй – чему равно число сольватных групп в пределах этой сферы, то есть чему равна масса аквакомплекса? Если полагать, что поле действует на сольватную оболочку, образованную первичной гидратацией, то число сольватных групп должно соответствовать координационному числу катиона. Если же поле действует на оболочку, образованную вторичной гидратацией, то требуются дополнительные предположения.

Третий – можно ли ограничиться рассмотрением вторичной гидратации? На сегодняшний день механизм ион-молекулярного взаимодействия остается неясным. Есть экспериментальные данные [7], которые свидетельствуют о том, что размер сольватных оболочек в водных электролитах составляет несколько десятков диаметров молекулы воды. В соответствии с [8] энергия ион-дипольного взаимодействия быстро ослабевает и не может обеспечить структурирования полярных молекул воды в электрическом поле центрального катиона на расстояниях, превышающих 100 диаметров молекулы воды. Таким образом, радиус аквакомплекса составляет не менее десяти диаметров молекул воды. В пределах сферы с таким радиусом будет находиться не менее 10^5 сольватных групп. Так, если радиус аквакомплекса составляет 100 диаметров молекулы воды (около $1{,}93\cdot10^{-6}$ см), то в объеме сферы, образованной таким радиусом, должно находиться около $9\cdot10^5$ сольватных групп. Есть также экспериментальные данные, которые свидетельствуют о том, что введение объемного электрического заряда в слабопроводящую жидкость сопровождается формированием надмолекулярных образований. Из оценок присоединенной массы воды, структурированной вокруг каждого иона, следует, что радиус такого надмолекулярного образования – «кластера» – составляют около 1 мкм. В сфере объемом, равным объему такого кластера, должно находиться более 10^{10} молекул воды.

Для определения значения ν_p необходимо выбрать приближение, в соответствии с которым будет задано значение r_0 – расстояние между катионом и сольватной оболочкой, которая при квантово-механическом описании ассоциирована в одну частицу. Предположим, что r_0 равно расстоянию, на котором электрическое поле катиона уже не вызывает структурирования полярных молекул воды.

Значение r_0, определенное для сольватной оболочки при первичной гидратации катиона La^{3+}, составляет 2,74 Å для n=9. Рассмотрим систему, образованную катионом и сольватными группами OH_2, которые ассоциированы в надмолекулярное образование – в кластер. Предположим, что возбуждается ротационное (направленное перпендикулярно линии связи) движение кластера относительно катиона. При этом значение r_0 составляет не менее десяти диаметров молекулы воды, а масса структурированной в оболочке воды равна порядка 100 масс молекул воды. Оценки, проведенные по соотношению (1), показывают, что в этих предположениях значение ν_p соответствует около 32 МГц и около 21 МГц для аквакомплексов Y и La, соответственно. В таблице приведены гипотетические (ожидаемые) значения ν_p, полученные в различных предположениях относительно эффективного (действующего) значения r_0 и эффективной (действующей) массы ассоциированных сольватных групп.

Оценки показывают, что количество сольватных групп OH_2, структурированных вокруг иона в пределах сольватной оболочки, не оказывает определяющего влияния на значение частоты. Определяющим является размер сольватной оболочки, а точнее – надмолекулярного образования, состоящего из сольватных групп.

Таблица. *Гипотетические частоты возбуждения ротационного движения сольватных групп в аквакомплексе, ν_p, Гц*

Ион	Y^{3+}	La^{3+}
$r_0=50d_{H_2O}$ $m_2=10^3m_{H_2O}$	$1{,}2\cdot10^6$	$7{,}8\cdot10^5$
$r_0=100d_{H_2O}$ $m_2=4\cdot10^3m_{H_2O}$	$3{,}0\cdot10^5$	$1{,}9\cdot10^5$
r_0=0,5 мкм (кластер) $m_2=10^3m_{H_2O}$	452,4	290,4

Ранее в экспериментах [4] наблюдался индуцированный, ориентированный дрейф и накопление сольватированных катионов лития вблизи изолированной потенциальной сетки, которая находилась в водном растворе соли LiCl. К сетке было приложено асимметричное электрическое напряжение высокой частоты. Поле возникало между потенциальной и заземленной сеткой, которая также находилась в растворе. Геометрия поля – гомеотропная. Эффект имел устойчивый характер при частотах внешнего поля в интервале 5...50 кГц, при амплитуде напряженности поля 1...20 В/см и коэффициенте асимметрии 1...0. В этой связи были проведены эксперименты, в которых на водный раствор смеси солей $MgCl_2$ и $CaCl_2$ действовало асимметричное электрическое поле с частотой в интервале 2...10 кГц. Комплексонометрическое титрование проб раствора, который подвергался действию поля, показало наличие эффекта селективного дрейфа катионов Mg^{2+} и Ca^{2+}.

Установленные в экспериментах частотные интервалы позволяют оценить значение эффективного (действующего) значения r_0 в выше изложенных приближениях. Оно составляет несколько сотен «диаметров» молекулы воды [9].

Размеры надмолекулярного образования – «кластера»

Согласно теории Дебая-Хюккеля [2] основные характеристики, определяющие размер надмолекулярного образования – «кластера», это электрический потенциал и его распределение вокруг иона (катиона или аниона), находящегося в сплошной среде, образованной полярными молекулами воды.

Предположим, что к распределению заряда вокруг иона применимо уравнение Пуассона, связывающее плотность заряда с потенциалом:

$$\nabla^2\psi(r) = -4\pi\rho(r)/\varepsilon, \qquad (2)$$

где ∇^2 – оператор Лапласа; ψ – потенциал; ρ – плотность заряда в точке r, для которой вычисляется потенциал; ε – диэлектрическая проницаемость среды.

Плотность заряда ρ в уравнении Пуассона (2) есть разность между количеством положительных и отрицательных зарядов в единице объема, находящихся на расстоянии r от центрального иона. Потенциал на этом расстоянии равен ψ.

Для концентраций соли в водных растворах, обеспечивающих выполнение условия $n_i << n_{H_2O}$, где n_{H_2O} – количество молекул воды в единице объема, n_i – то же для количества ионов, можно предположить, что: *потенциал становится пренебрежимо малым на расстояниях, меньших расстояния между наиболее близко расположенными ионами.*

Тогда плотность заряда ρ есть ни что иное, как плотность поляризационного заряда, образованного поляризацией молекул воды. В формализме, используемом в электродинамике сплошных сред, не требуется рассмотрения каждого точечного заряда. Поляризационный заряд считается непрерывным, что является результатом статистического усреднения [2].

Поляризация молекулы воды может вызывать появление у неё как отрицательного, так и положительного поляризационного заряда. Если рассматривать катион, то его поле деформирует обобщенную электронную оболочку молекулы воды и вызывает образование положительного поляризационного заряда на удаленном от катиона конце диполя. Если анион – отрицательного.

В любом случае количество поляризованных молекул воды, имеющих потенциал ψ, определяется уравнением Больцмана

$$n_{пол} = \bar{n} \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right),$$

где $\bar{n}$ – среднее число молекул воды в единице объема раствора, U – их энергия, соответствующая потенциалу ψ, T – температура, k – постоянная Больцмана.

Энергия поляризованных молекул воды, имеющих потенциал ψ, определяется выражением:

$$U = q_{H_2O}\psi,$$

где q_{H_2O} – поляризационный заряд молекулы. Поляризационный заряд, вызванный смещением электронного распределения, индуцирует дополнительный дипольный момент.

Таким образом,

$$n_{пол} = \bar{n} \cdot \exp\left(-\frac{q_{H_2O}\psi}{kT}\right).$$

Поляризационный заряд молекулы (диполя) пропорционален заряду иона (катиона или аниона) [10]. Его значение также определяется количеством молекул воды, которые «выстраиваются» на линии, соединяющей ион и рассматриваемую молекулу, и экранируют поле иона [11]. Таким образом, поляризационный заряд обратно пропорционален количеству молекул воды, которые находятся между ионом и рассматриваемой молекулой. Это количество прямо пропорционально объему сферы, которая образована этими «экранирующими» молекулами, то есть кубу расстояния между ионом и молекулой. В этой связи можно записать:

$$q_{H_2O} \sim \frac{Cq}{r^3},$$

где C=const – коэффициент пропорциональности, q – заряд иона, r – расстояние между ионом и молекулой, для которой определяется поляризационный заряд.

Таким образом, плотность поляризационного заряда будет определяться соотношением:

$$\rho = q_{H_2O} n_{пол} = \bar{n}\frac{Cq}{r^3} \cdot \exp\left(-\frac{Cq\psi}{r^3 kT}\right). \quad (3)$$

Выражение, определяющее значение константы C вряд ли может быть просто получено из общих физических соображений. Но можно констатировать, что уравнение, определяющее распределение потенциала вокруг иона, имеет вид:

$$\nabla^2\psi = -\text{const} \cdot q f(T)\frac{1}{r^3}. \quad (4)$$

Есть смысл определить соотношение, описывающее распределение потенциала вокруг иона, помещенного в диэлектрическую среду, из уравнений электростатики.

Плотность поляризационного заряда определяется соотношением:

$$\rho_{пол} = -\nabla\vec{P}, \quad (5)$$

в котором вектор поляризации $\vec{P}$ линейно связан с вектором напряженности электрического поля $\vec{E}$, созданного ионом:

$$\vec{P} = \chi\varepsilon_0\vec{E},$$

где χ – диэлектрическая восприимчивость диэлектрика, ε_0 – электрическая постоянная вакуума.

Ион, имеющий заряд q, создает в диэлектрической среде поле, распределение которого описывается соотношением:

$$\vec{E} = \frac{q \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_0 \aleph r^3},$$

где $\aleph$=1+χ – относительная диэлектрическая проницаемость, $\vec{r}$ – радиус-вектор, начало которого совпадает с геометрическим центром иона.

Соотношение (5) описывает распределение результирующего заряда внутри диэлектрика, вызванного неоднородной поляризацией.

Учитывая, что радиальная компонента вектора напряженности электрического поля $E_r = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0\aleph r^2}$, а поле центрального иона сферически симметрично, легко получить соотношение:

$$\rho_{пол} = \chi\frac{q}{2\pi\aleph} \cdot \frac{1}{r^3}.$$

Как и в ранее полученном соотношении (3), плотность поляризационного заряда обратно пропорциональна третьей степени расстояния, отсчитываемого от центра иона.

В отсутствие электрического поля отдельные молекулы воды случайным образом ориентированы в различных направлениях, поэтому суммарный дипольный момент в единице объема равен нулю [10].

В электрическом поле центрального иона (катиона или аниона) сразу происходит два процесса: во-первых, индуцируется добавочный дипольный момент из-за сил, действующих на электроны (электронная поляризуемость); во-вторых, электрическое поле стремится ориентировать (выстроить) отдельные молекулы, создавая результирующий, отличный от нуля момент в единице объема. Столкновения молекул при их хаотичном броуновском движении не позволяет им соблюдать строго фиксированную ориентацию, но формирование надмолекулярной структуры (кластера) всё же происходит [8].

Учитывая, что энергия диполя в электрическом поле $U=-\vec{p}_0\cdot\vec{E}$ ($\vec{p}_0$ – дипольный момент молекулы) и то, что в состоянии термодинамического равновесия (согласно статистике Больцмана) число молекул с потенциальной энергией U пропорционально $\exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$, можно легко получить соотношение:

$$\chi=\aleph-1=\frac{\vec{p}}{\varepsilon_0\vec{E}}=\frac{\overline{n}\,p_0^2}{3\varepsilon_0 kT}.$$

Таким образом:

$$\rho_{пол}=\frac{\overline{n}\,p_0^2}{3\varepsilon_0 kT}\cdot\frac{q}{2\pi\aleph}\cdot\frac{1}{r^3},$$

а уравнение Пуассона запишется в виде:

$$\nabla^2\psi=-\frac{2}{3}\cdot\frac{\overline{n}\,p_0^2 q}{(\varepsilon_0\aleph)^2 kT}\cdot\frac{1}{r^3},\qquad(6)$$

что согласуется с выражением (4), полученным в рамках приближения Дебая-Хюккеля.

Уравнение (6) удобно переписать в виде:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{d\psi}{dr}=\frac{a}{r^3},\qquad(7)$$

где $a=-\frac{2}{3}\cdot\frac{\overline{n}\,p_0^2 q}{(\varepsilon_0\aleph)^2 kT}$.

Граничные условия для уравнения Пуассона применительно к рассматриваемому случаю запишутся в виде:

$$\psi(r=r_0)=\psi_0;\quad \psi(r\to\infty)=0,\qquad(8)$$

где r_0 – ионный радиус, ψ_0 – потенциал иона. Равенство потенциала нулю на бесконечном удалении от точечного заряда следует из основных положений электростатики и электродинамики сплошных сред [11]. Потенциал иона определяется как потенциал равномерно заряженной сферы (заряд q) с радиусом r_0 [12].

Уравнение (7) – линейное неоднородное уравнение 2-ого порядка с переменными коэффициентами. Его решение имеет вид:

$$\psi(r)=-\frac{1}{r}\left(\ln\frac{C_1}{r^a}-a\right)+C_2,$$

где C_1 и C_2 – константы, определяемые граничными условиями (8). Видно, что в соответствии со вторым граничным условием $C_2=0$, а использование первого даёт возможность определить:

$$C_1=r_0^a\cdot\exp(r_0\psi(r_0)+a).$$

Например, в системе СИ, значение C_1 составляет 1 для ионов Y^{3+} и Ce^{3+}. Значение a в системе СИ составляет $-1{,}951\cdot10^{-10}$ для $T=298$ K и $q=3|\overline{e}|$, где $\overline{e}$ – заряд электрона.

Напряженность электрического поля, как функция r, в сферической системе координат, в случае центральной симметрии определяется соотношением:

$$E_r(r)=-\frac{d\psi}{dr}=-\frac{1}{r^2}\cdot\ln\frac{C_1}{r^a}.$$

Теоретические и экспериментальные исследования процессов формирования нанометровых функциональных структур [13] показали, что за счет диполь-дипольного взаимодействия молекул воды возможно образование молекулярных мостиков в межэлектродном зазоре. При этом существует критическое электрическое поле $E_{кр}$ для образования молекулярных мостиков:

$$E_{кр}=\frac{1}{\alpha}\cdot[(p_0^2+2\alpha kT)^{1/2}-p_0],$$

где α – поляризуемость молекулы воды.

На рисунке представлен вид функции $E_r(r)$ для катиона Y^{3+} при r=0,2...1,0 мкм.

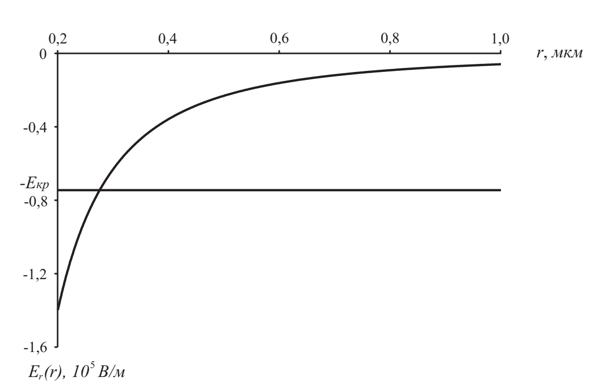


Рисунок. *Распределение напряженности электрического поля $E_r(r)$ катиона Y^{3+}, помещенного в воду, при нормальных условиях (сферическая система координат, центральная симметрия)*

При $E>E_{кр}$ поляризованные молекулы будут связаны диполь-дипольным взаимодействием и ориентированы в направлении поля центрального иона. При $E<E_{кр}$ тепловое движение молекул должно разрушать мостики. Радиус кластера можно оценить из условия $|E|=|E_{кр}|$, то есть из соотношения:

$$\frac{1}{r_{кл}^2}\ln\frac{C_1}{r_{кл}^a}\approx\frac{1}{\alpha}[(p_0^2+2\alpha kT)^{1/2}-p_0].\qquad(9)$$

Данное условие означает, что при $r=r_{кл}$ поле центрального иона «уравновешивается» противоположно направленным полем «мостика» выстроившихся диполей. То есть, гидратная оболочка из выстроившихся диполей экранирует центральный ион.

Решение трансцендентного уравнения (9) при T=298 K позволяет определить радиус кластера, образованного структурированными вокруг катиона Y^{3+} молекулами воды. Его значение составляет около 0,276 мкм.

Заключение

Таким образом, проведенные теоретические исследования указывают на то, что размеры надмолекулярных образований – «кластеров», которые образованы поляризованными молекулами воды вокруг точечного иона металла, составляют величину от 0,5 до 1,0 мкм. Радиус «кластера» определяется при решении самосогласованной задачи описания распределения поляризационного заряда в диэлектрической среде, в которую помещен «пробный» точечный заряд. В пределах каждого такого надмолекулярного образования находятся от $1{,}75\cdot10^{10}$ до $1{,}4\cdot10^{11}$ молекул воды. Значения характерных частот возбуждения вращательно-поступательного движения катионных аквакомплексов (единицы – десятки кГц) указывают на то, что при рассмотрении комплексообразования в водных растворах солей нельзя ограничиваться учетом только вторичной гидратации. В этом случае более корректным является использование термина «дальняя» гидратация, введенного О.Я. Самойловым [14].

Работа выполнена при поддержке индивидуального гранта ТПУ молодым ученым на проведение научных исследований 2006 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. – М.: Высшая школа, 1976. – 296 с.
2. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1976. – 488 с.
3. Маделунг Э. Математический аппарат физики: Справочное руководство. – М.: Наука, 1968. – 620 с.
4. Бойко В.И., Казарян М.А., Шаманин И.В., Ломов И.В. Эффекты, вызванные действием асимметричного электрического поля высокой частоты на водные растворы солей // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2005. – № 7. – С. 28–37.
5. Бойко В.И., Казарян М.А., Шаманин И.В., Ломов И.В. Использование нетрадиционных электрофизических методов в решении проблемы комплексной переработки торийсодержащих ядерных сырьевых материалов // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – № 9(29). – С. 33–38.
6. Эрдеи-Груз Т. Основы строения материи / Под ред. Г.Б. Жданова. – М.: Мир, 1976. – 488 с.
7. Стишков Ю.К., Стеблянко А.В. Нарушение гомогенности слабопроводящих жидкостей в сильных электрических полях // Журнал технической физики. – 1997. – Т. 67. – № 10. – С. 105–111.
8. Рейф Ф. Берклеевский курс физики. Т. 5. Статистическая физика. / Перевод с англ. под ред. А.И. Шальникова, А.О. Вайсенберга. – М.: Наука, 1972. – 352 с.
9. Бойко В.И., Казарян М.А., Шаманин И.В., Ломов И.В., Жерин И.И., Егоров Н.Б. Механизм селективного дрейфа катионных аквакомплексов в асимметричном электрическом поле // Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул: Сб. матер. X Всеросс. (Междунар.) научной конф. – Звенигород, 2005. – С. 21.
10. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 5. Электричество и магнетизм / Перевод с англ. Г.И. Копылова, Ю.А. Симонова. Под ред. Я.А. Смородинского. – М.: Мир, 1977. – 302 с.
11. Рязанов М.И. Электродинамика конденсированного вещества. – М.: Наука, 1984. – 304 с.
12. Эберт Г. Краткий справочник по физике / Перевод со 2-го немецкого издания под ред. К.П. Яковлева. – М.: Физматгиз, 1963. – 552 с.
13. Неволин В.К. Физические основы туннельно-зондовой нанотехнологии // Электронная промышленность. – 1993. – № 10. – С. 8–15.
14. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 182 с.